

JP 2002-289178A

published on October 4, 2002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-289178

(P2002-289178A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002.10.4)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 1 7
	4/04		A 5 H 0 2 9
	4/38		Z 5 H 0 5 0
	4/66		A
	10/40	10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-84761 (P2001-84761)

(22) 出願日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 田村 宜之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

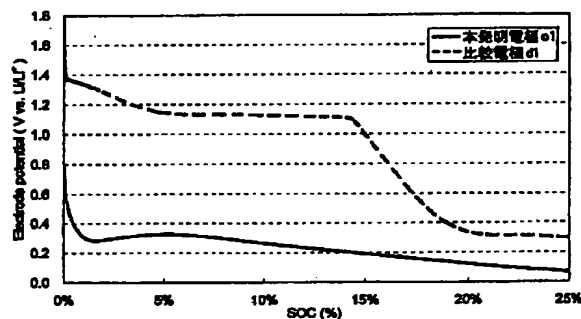
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 Liと合金化しない金属からなる集電体層の上に、Liと合金化する金属からなる活物質層が設けられたリチウム二次電池用電極において、放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を得る。

【解決手段】 活物質層の集電体層と反対側の面の上に、Liと合金化しない金属からなる表面被覆層またはLiと合金化しない金属とLiと合金化する金属との合金からなる表面被覆層が設けられていることを特徴としている。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liと合金化しない金属からなる集電体層の上に、Liと合金化する金属からなる活物質層が設けられたリチウム二次電池用電極において、前記活物質層の前記集電体層と反対側の面の上に、Liと合金化しない金属からなる表面被覆層またはLiと合金化しない金属とLiと合金化する金属との合金からなる表面被覆層が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項2】 前記表面被覆層のLiと合金化する金属が、前記活物質層のLiと合金化する金属と同一の金属であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項3】 前記表面被覆層のLiと合金化しない金属が、前記集電体層のLiと合金化しない金属と同一の金属であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項4】 Liと合金化する金属がSnであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項5】 Liと合金化しない金属がCuであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項6】 前記集電体層となる基板の上に、Liと合金化する金属を堆積することにより前記活物質層が形成されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項7】 前記活物質層となる基板の上に、Liと合金化しない金属を堆積することにより前記集電体層が形成されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項8】 前記活物質層の上に、めっき法またはスパッタリング法により前記表面被覆層が形成されていることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項9】 前記表面被覆層がCuからなることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項10】 前記表面被覆層がSn-Cu合金からなることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項11】 前記表面被覆層と前記活物質層の界面に前記表面被覆層の成分と前記活物質層の成分が混合した混合相が形成されていることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項12】 前記混合相が、前記表面被覆層形成後の熱処理により形成されていることを特徴とする請求項11に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項13】 前記表面被覆層の厚みが0.2μm以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1

項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項14】 請求項1～13のいずれか1項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている（Solid State Ionics, 113-115, p57(1998)）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、リチウム二次電池用電極として、銅箔などの集電体の上に電解めっき法などによりリチウムと合金化する錫などの薄膜を堆積した電極が、放電容量が大きく、比較的良好なサイクル特性を示すことを見出している。

【0006】しかしながら、実用的なリチウム二次電池用電極とするためには、さらにサイクル特性を改善することが必要である。本発明の目的は、放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、Li（リチウム）と合金化しない金属からなる集電体層の上に、Liと合金化する金属からなる活物質層が設けられたリチウム二次電池用電極であり、活物質層の集電体層と反対側の面の上に、Liと合金化しない金属からなる表面被覆層またはLiと合金化しない金属とLiと合金化する金属との合金からなる表面被覆層が設けられていることを特徴としている。

【0008】本発明においては、Liと合金化しない金属を含む表面被覆層が活物質層の上に設けられているので、活物質層の表面と電解液との反応をこの表面被覆層により抑制することができる。この結果、活物質層表面の劣化を抑制することができ、充放電サイクル特性を向

上させることができる。

【0009】本発明において、Liと合金化する金属としては、Liと固溶体または金属間化合物を形成する金属が挙げられる。このような金属としては、Sn

(錫)、Ge(ゲルマニウム)、Al(アルミニウム)、In(インジウム)、Mg(マグネシウム)、Pb(鉛)、Bi(ヒスマス)、Zn(亜鉛)などが挙げられる。Liと合金化する金属は、2種以上が含まれていてもよい。従って、活物質層中には、Liと合金化する金属の2種以上が含まれていてもよく、Liと合金化する2種以上の金属の合金から形成されていてもよい。

【0010】本発明において、Liと合金化しない金属としては、Liと固溶体または金属間化合物を形成しない金属が挙げられる。具体的には、Liとの二元状態図で合金状態が存在しない金属が挙げられる。Liと合金化しない金属としては、例えば、Cu(銅)、Fe(鉄)、Ni(ニッケル)、Co(コバルト)、Mn(マンガン)、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、Mo(モリブデン)、W(タングステン)、Ta(タンタル)などが挙げられる。Liと合金化しない金属は、2種以上含まれていてもよい。

【0011】本発明において、表面被覆層は、Liと合金化しない金属から形成されていてもよいし、Liと合金化しない金属とLiと合金化する金属との合金から形成されていてもよい。この合金中に含まれるLiと合金化する金属は、活物質層を構成するLiと合金化する金属と同一の金属であってもよいし、異なる金属であってもよい。例えば、活物質層がSnから形成される場合、表面被覆層中の合金はSnの合金であってもよいし、Geなどのその他のLiと合金化する金属の合金であってもよい。

【0012】また、表面被覆層のLiと合金化しない金属は、集電体層のLiと合金化しない金属と同一の金属であってもよいし、異なる金属であってもよい。例えば、集電体層がCuからなる場合、表面被覆層はCuであってもよいし、Feなどのその他のLiと合金化しない金属であってもよい。

【0013】本発明においては、集電体層の上に活物質層が設けられている。集電体層の上に活物質層を設ける方法の1つとしては、集電体層となる基材の上に、Liと合金化する金属を堆積することにより活物質層を形成する方法が挙げられる。例えば、集電体層となる銅箔などのCu基板の上に、Snを堆積することによりSnからなる活物質層を形成することができる。他の方法としては、活物質層となる基板上に、Liと合金化しない金属を堆積することにより集電体層を形成する方法が挙げられる。例えば、活物質層となる銅箔などのSn基板の上に、Cuを堆積することによりCuからなる集電体層を形成することができる。活物質層や集電体層を形成する方法としては、めっき法、スパッタリング法、蒸着法

などが挙げられる。蒸着法としてはCVD法や真空蒸着法が挙げられる。また、めっき法としては、電解めっき法や無電解めっき法が挙げられる。

【0014】本発明においては、表面被覆層と活物質層の界面に、表面被覆層の成分と活物質層の成分が混合した混合相が形成されていてもよい。このような混合相は、例えば、活物質層の上に表面被覆層を形成した後、熱処理することにより形成することができる。この混合相においては、表面被覆層の成分と活物質層の成分が固溶体や金属間化合物を形成していてもよい。また、混合相は、結晶性であってもよいし、アモルファスであってもよい。

【0015】上記の混合相を形成するための熱処理の温度としては、表面被覆層の金属または合金の融点及び活物質層の金属または合金の融点のうち、低い方の融点の50%~105%程度の温度であることが好ましい。表面被覆層としてCu層を用い、活物質層としてSn層を用いる場合、Cuの融点は1085℃であり、Snの融点は232℃であるので、低い方の融点である232℃の50%~105%の温度、すなわち116~243℃の範囲内の温度で熱処理することが好ましい。より効果的に混合相を形成するためには、さらに160~240℃の範囲内の温度で熱処理することが好ましい。また、このような熱処理の際、活物質層と集電体層の界面において、活物質層の成分と集電体層の成分が混合した混合相が形成されてもよい。

【0016】本発明において、表面被覆層の厚みは0.2μm以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.1μm以下である。表面被覆層の厚みが厚くなり過ぎると、活物質層と電解液中のLiとの反応が阻害され、充放電容量が低下する場合がある。また、表面被覆層の厚みは、0.01μm以上であることが好ましい。従って、表面被覆層の厚みは、0.01~0.2μm程度であることが好ましい。表面被覆層の厚みが薄くなり過ぎると、活物質層と電解液との反応を抑制するという効果が十分に得られない場合がある。

【0017】本発明において、集電体層となる基板の上に、Liと合金化する金属を堆積させることにより活物質層を形成する場合、基板表面には凹凸が形成されることが好ましい。基板表面に凹凸を形成することにより、基板と活物質層との密着性が向上し、充放電反応に伴う活物質層の脱落を抑制することができる。基板の表面粗さRaは、0.01~2μm程度であることが好ましい。表面粗さRaは、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。表面粗さRaの大きな銅箔としては、電解銅箔が知られており、これらの電解銅箔を基板として用いることが好ましい。基板の厚みは、体積当り及び重量当りのエネルギー密度を考慮すれば、50μm程度以下であることが好ましい。

【0018】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_2N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての Li 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0019】本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCoO}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0021】（実験1）

【電極の作製】厚み $18\mu\text{m}$ の電解銅箔（表面粗さ $R_a=0.188\mu\text{m}$ ）の上に、電解めっき法により、厚み $2\mu\text{m}$ の錫薄膜を形成した。陽極として銅を用い、めっき浴としては、表1に示す組成のものを用いた。

【0022】

【表1】

物質名	濃度
硫酸第一錫	$40\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
硫酸(98%)	$150\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
ホルマリン	$5\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$
添加剤(上村工業製)	$40\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$

【0023】以上のようにして、集電体層である電解銅箔の上に、活物質層である錫薄膜を形成した。次に、この錫薄膜の上に、厚み $0.02\mu\text{m}$ の Cu 層を電解めっき法により形成した。陽極として銅を用い、めっき浴としては表2に示す組成のものを用いた。

【0024】

【表2】

物質名	濃度
シアン化銅	$20\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
シアン化ナトリウム	$30\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$

【0025】以上のようにして活物質層である錫薄膜の上に、表面被覆層である Cu 層を形成した。このようにして得られた電極を、本発明電極a1とした。また、上記と同様にして、電解銅箔の上に錫薄膜を形成した後、錫薄膜の上に厚み $0.02\mu\text{m}$ の Sn-Cu 合金層を電解めっき法により形成した。陽極としては銅と錫の分離陽極を用い、めっき浴としては表3に示す組成のものを用いた。なお、めっきにより形成した薄膜及び層の厚みは、めっき時の電流と時間から計算した値である。また、上記の Cu 層及び Sn-Cu 合金層は、その厚みが非常に薄いので、錫薄膜の上を均一に被覆しているのではなく、島状に分布して被覆していると考えられる。

【0026】

【表3】

物質名	濃度
シアン化銅	$11\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
スズ酸ナトリウム(3水塩)	$90\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
シアン化ナトリウム	$27\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
水酸化ナトリウム	$16\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$

【0027】以上のようにして活物質層である錫薄膜の上に、表面被覆層である Sn-Cu 合金層を形成した。このようにして得られた電極を、本発明電極a2とした。比較として、上記と同様にして電解銅箔の上に錫薄膜を形成したものを作製し、これを比較電極b1とした。従って、比較電極b1では、銅薄膜の上に表面被覆層を形成していない。

【0028】【電解液の作製】エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に LiPF_6 を1モル/リットル溶解させて電解液を作製した。

【0029】【ピーカーセルの作製】上記各電極を $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ の大きさに切り取ったものを作用極として用い、図2に示すようなピーカーセルを作製した。図2に示すように、ピーカーセルは、容器1内に入れられた電解液中に、対極3、作用極4、及び参照極5を浸漬することにより構成されている。電解液2としては、上記電解液を用い、対極3及び参照極5としてはリチウム金属を用いた。

【0030】〔サイクル特性の測定〕上記のようにして作製したピーカーセルを、それぞれ25℃にて0.2mAで0V (vs. Li/Li⁺) まで定電流充電を行い、その後0.2mAで2V (vs. Li/Li⁺) まで定電流放電を行い、これを1サイクルとして、10サイクルまで充放電を行い、以下の式に定義される容量維持率を求めた。表4に結果を示す。なお、ここでは、作*

電 極	表面被覆層の種類	表面被覆層の厚み (μm)	200℃24時間熱処理の有無	容量維持率 (%)
本発明電極 a1	Cu	0.02	無	41
本発明電極 a2	Sn-Cu	0.02	無	50
比較電極 b1	—	0	無	17

【0033】表4に示す結果から明らかなように、活物質層の上に表面被覆層を形成した本発明電極 a1 及び a2 は、活物質層の上に表面被覆層を形成していない比較電極 b1 に比べ、容量維持率が高くなっている。これは、活物質層の表面に表面被覆層が存在することにより、活物質層表面と電解液との反応が抑制されたためであると考えられる。

【0034】(実験2) 実験1と同様にして、厚み18 μmの電解銅箔(表面粗さRa=0.188 μm)の上に、電解めっき法により、厚み2 μmの錫薄膜を形成した。次に、実験1と同様にして表2に示す組成のめっき浴を用い、錫薄膜の上に厚み0.05 μm、0.2 μm※

* 用極の還元を充電とし、作用極の酸化を放電としている。

【0031】容量維持率(%)=(10サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100

【0032】

【表4】

※の表面被覆層としてのCu層を形成し、それぞれをその後200℃で24時間熱処理した。熱処理により、Cu層と錫薄膜との界面において、それぞれ混合相が形成されていることが確認された。厚み0.05 μmのCu層を形成したものを本発明電極 c1、0.2 μmのCu層を形成したものを本発明電極 c2とした。

【0035】また、比較として、比較電極 b1 を200℃で24時間熱処理し、比較電極 d1 とした。上記実験1と同様にしてピーカーセルを作製し、充放電試験を行い、容量維持率を求めた。表5に結果を示す。

【0036】

【表5】

電 極	表面被覆層の種類	表面被覆層の厚み (μm)	200℃24時間熱処理の有無	容量維持率 (%)
本発明電極 c1	Cu	0.05	有	88
本発明電極 c2	Cu	0.2	有	87
比較電極 d1	—	0	有	80

【0037】表5に示す結果から明らかなように、表面被覆層を形成した本発明電極 c1、c2 は、比較電極 d1 に比べ、高い容量維持率を示している。これは、表面被覆層を形成することにより、活物質層表面と電解液との反応が抑制されたためであると考えられる。

【0038】図1は、本発明電極 c1 と比較電極 d1 の2サイクル目の充電曲線を示している。横軸は充電率を、縦軸は対リチウム電位を示している。比較電極 d1 では、1サイクル目には見られなかった対リチウム電位1.1V付近において電解液との反応であると考えられるプロファイルが認められ、充放電効率が81%と低かった。これに対し、本発明電極 c1 では、そのようなプロファイルは認められず、充放電効率も99%と高かった。従って、本発明電極 c1 では、活物質層の表面に表面被覆層が存在することにより、活物質層表面と電解液との反応が抑制されていると考えられ、この抑制によって良好な充放電効率が得られ、かつ良好な充放電サイク

ル寿命特性が得られるものと考えられる。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、放電容量が大きく、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極とすることができる。

【図面の簡単な説明】

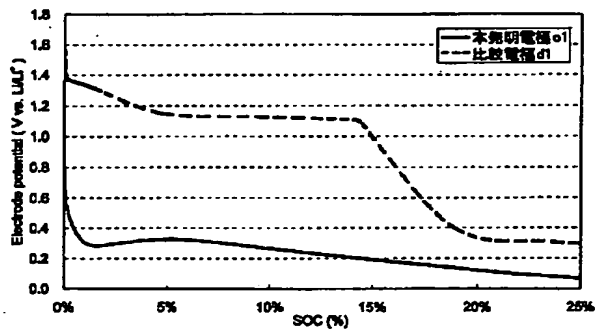
【図1】本発明に従う本発明電極の2サイクル目の充電曲線を示す図。

【図2】本発明の実施例において作製したピーカーセルを示す模式的断面図。

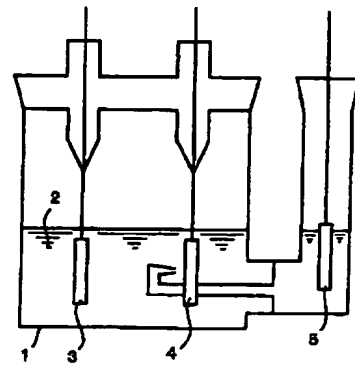
【符号の説明】

- 1…容器
- 2…電解液
- 3…対極
- 4…作用極
- 5…参照極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 神野 丸男
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) SH017 AA03 AS02 BB01 BB16 CC01
EE01 HH03
SH029 AJ03 AJ05 AK03 AM03 AM05
AM07 BJ13 CJ02 CJ24 DJ07
EJ01 HJ04
SH050 AA07 AA08 BA16 CA02 CA08
CA09 CB12 DA03 DA04 DA07
FA04 FA18 GA02 GA24 HA04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.